

T 4/9/ALL

4/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012639366 **Image available**
WPI Acc No: 1999-445470/199938

XRAM Acc No: C99-131431

Two stage process for separation of polymer mixtures, useful for reprocessing of used polymers

Patent Assignee: ARLT W (ARLT-I); BEHME S (BEHM-I); BUNGERT B (BUNG-I); SADOWSKI G (SADO-I)

Inventor: ARLT W; BEHME S; BUNGERT B; SADOWSKI G

Number of Countries: 024 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19806355	A1	19990812	DE 1006355	A	19980210	199938 B
WO 200110943	A1	20010215	WO 99EP5809	A	19990806	200116 N
AU 9958513	A	20010305	AU 9958513	A	19990806	200130 N
			WO 99EP5809	A	19990806	

Priority Applications (No Type Date): DE 1006355 A 19980210; WO 99EP5809 A 19990806; AU 9958513 A 19990806

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19806355 A1 11 C08J-011/08

WO 200110943 A1 G C08J-011/08

Designated States (National): AU CN ID IN JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

AU 9958513 A C08J-011/08 Based on patent WO 200110943

Abstract (Basic): DE 19806355 A1

NOVELTY - A two stage process for the separation of polymer mixtures comprises formation of a two phase polymer solution, separation of the phase containing the target polymer and further treatment to form a polymer rich phase.

DETAILED DESCRIPTION - A process for the separation of a mixture (I) of technical or biological polymers (II) is claimed. The polymer (II) is a technical or biological macromolecule having a number average molecular weight of greater than 1000 g/mol and less than 1000 kg/mol and is at least partially soluble in an appropriate solvent. The mixture (I) is not fully miscible in the melt. The process comprises dissolution of (I) in a solvent having a b.pt. of 30-250degreesC such that the resulting solution contains 1-50 (5-25) wt.% total polymer and consists of at least 2 liquid phases. The phases are separated by decanting to yield a polymer or group of similar polymers in increased concentration. The resulting homogeneous phases are subjected to pressure and temperature to form a liquid polymer rich phase containing the target polymer in increased purity and a polymer poor liquid phase. The polymer rich phase is then separated off and recovered with increased purity.

INDEPENDENT CLAIMS are included for the separation of mixtures (I) by forming a homogeneous polymer solution followed by heating, cooling or bubbling a compressed gas through the solution such that a two phase

solution results and the target polymer rich phase is separated to yield the target polymer.

USE - The process is useful for the reprocessing of used polymers. (claimed).

ADVANTAGE - The process has improved selectivity, lower solvent requirements and reduced sensitivity to the polymer molecular weight.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the effect of temperature and polymer concentration on polymer solubility.

Two phase boundary lines (1,2)

Polymer rich phase (4)

Fully miscible solution formation (3, 5)

pp; 11 DwgNo 1/4

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Process: The resulting polymer rich phase is processed by liquid chromatography whereby the mobile phase is the solvent used to form the polymer solution or is a mixture containing the solvent; does not promote significant exclusion effects, irreversibly retains a polymer while the others are eluted and is chemically resistant and is not corrosive.

The stationary phase has a sufficiently large pore size, selectively and irreversibly retains the polymer while eluting the others, does not promote significant exclusion effects and is available in different particle sizes and is mechanically stable.

The process is useful for the separation of polymers and copolymers having different comonomer contents.

The short chain content of the molecular weight distribution of the enriched polymer has increased purity in the first phase.

The temperature and amount of gas added are such that 99 wt.% of the substances have separated into phases within 20 minutes.

The polymers are thermoplastic, preferably polystyrene, polyvinyl chloride and/or polyolefins.

The solvent is a hydrocarbon, alcohol, carboxylic acid, amine, ester, ketone, aldehyde, ether, water, tetrahydrofuran, dimethyl formamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidone and/or N-methylcaprolactone.

The gas is a hydrocarbon, nitrogen, nitrogen oxide, carbon dioxide, halogenated hydrocarbon, ammonia and/or a noble gas.

Title Terms: TWO; STAGE; PROCESS; SEPARATE; POLYMER; MIXTURE; USEFUL; REPROCESSING; POLYMER

Derwent Class: A18; A23; A35; B04; J01

International Patent Class (Main): C08J-011/08

International Patent Class (Additional): B01D-015/08; B29B-017/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-G01A

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
H0000; P1172 P1161; S9999 S1605-R; P1150

002 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12
D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10
D51 D53 D58 D69 D82 CI 7A; H0000; S9999 S1605-R; P1150 ; P1741 ;
P1796 P1809 ; P1752

003 018; ND07; N9999 N6906; B9999 B5094 B4977 B4740; K9723; N9999 N6713
N6655; N9999 N6893 N6655; N9999 N5890 N5889; N9999 N6439

004 018; G2095 G2084 D01 F71 D23 D22 D31 D77 D50 D87 F08 F07; R00913
D01 D02 D14 D13 D31 D50 D76 D86; R05268 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D41

Polymer Indexing (PS):

<01>
001 018; D01 D18-R F34; P0964-R F34 D01; S9999 S1627 S1605; S9999 S1230
S1229 S1070; S9999 S1183 S1161 S1070
002 018; D01 D18-R; P1490-R F61 D01; S9999 S1230 S1229 S1070; S9999
S1183 S1161 S1070; S9999 S1627 S1605
003 018; D01 D18-R; P1047 P0964 P1490 H0260 F34 F61 D01; S9999 S1627
S1605; S9999 S1230 S1229 S1070; S9999 S1183 S1161 S1070
004 018; ND07; Q9999 Q9018; Q9999 Q8582; Q9999 Q7603-R; N9999 N6020
N6008; B9999 B5254 B5243 B4740; N9999 N6075; N9999 N6995 N6962;
J9999 J2915-R; K9416; K9665
005 018; R05268 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D41 D50 D75 D85 F71; R00278 D01
D11 D10 D50 D83 F70; R01076 D01 D23 D22 D31 D43 D50 D75 D84 F61;
R00345 G1978 D01 D11 D10 D50 D69 D81 CI 7A; A999 A475; A999 A771
006 018; D01 D11 D10 D23 D22 D31 D76 D45 D50 D86 F08 F07 F71 N- 5A O-
6A; A999 A475; A999 A771
007 018; D01 D23 D22 D42 F34; R00895 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D75
D84 F34; A999 A475; A999 A771
008 018; D01 F26-R; A999 A475; A999 A771
009 018; D01 F23; A999 A475; A999 A771

?

D50 D75 D85 F71; R00274 D01 D11 D10 D50 D82 F63; R00278 D01 D11 D10
D50 D83 F70; R00895 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D75 D84 F34;
R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; A999 A475

005 018; F26-R F35-R F34 F41-R F23 F22 F07-R; A999 A475

006 018; D02; A999 A475

?



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 06 355 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 J 11/08
B 01 D 15/08

DE 198 06 355 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 06 355.5
⑯ Anmeldetag: 10. 2. 98
⑯ Offenlegungstag: 12. 8. 99

⑯ Anmelder:

Arlt, Wolfgang, Prof.Dr.-Ing., 16540 Hohen Neuendorf, DE; Büngert, Bernd, 14199 Berlin, DE; Sadowski, Gabriele, 15366 Hönow, DE; Behme, Stefan, 10961 Berlin, DE

⑯ Erfinder:

gleich Anmelder

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 26 39 864 B2
DE 195 53 076 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Thermisches Trennverfahren für vermischt Polymere

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von technischen und biologischen Polymeren durch die Erzeugung zweier flüssiger Phasen mit Hilfe eines gelösten, komprimierten Gases bzw. durch Temperaturerhöhung. Die getrennten Polymere fallen jeweils in hoher Reinheit in Lösung an. Eine vollständige Trennung kann durch anschließende Flüssigchromatographie erfolgen, bei der die jeweilige Spurenkomponente irreversibel auf der Säule haftet, während die andere nicht retardiert wird.

DE 198 06 355 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von technischen und biologischen Polymeren durch Flüssig-Flüssig Entmischung und anschließende Flüssig-Chromatographie.

Die Trennung von Polymeren kann bedeuten:

1. die Trennung verschiedener Molekulargewichte einer Spezies von Polymeren
2. die Trennung verschiedener Spezies von Polymeren (z. B. Polystyrol und Polyester) ungeachtet ihrer Molekulargewichte

Polymere, hier technische Polymere, sind Großprodukte der chemischen Industrie mit einer Herstellungsmenge von ca. 6,4 Mill. t. in 1990. Der weitaus größte Teil der hergestellten Polymere sind Thermoplaste, d. h., Polymere endlichen Molekulargewichts. Die Thermoplaste machen ca. 90% der hergestellten Menge aus und unterteilen sich selbst in ca. 11 verschiedene chemische Spezies wie z. B. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyolefine, Polyester, Copolymeren etc. Eine Verwertung hängt davon ab, ob die verschiedenen Spezies, die als Abfall vermischt auftreten, in die Reinsubstanzen trennbar sind, da vermischte Polymere in der Regel kein hochwertiges Produkt ergeben.

Die Wiederverwertung lässt sich nach folgenden Verfahrenen durchführen:

- thermische Verwertung, d. h., Verbrennung des gemischten Abfalls zur Gewinnung der Verbrennungswärme. Dieses Verfahren wandelt die Polymere im wesentlichen in die für weitere Synthesen nutzlosen Stoffe CO_2 und H_2O um.
- sortenreine Rückgewinnung. Diese Form der Wiedergewinnung ist in der Regel auf Verarbeiter beschränkt, da verkaufte Polymere in der Regel vermischt auftreten.
- mechanische Trennung. Diese Verfahren nutzen die unterschiedliche Dichte oder das unterschiedliche Beziehungsverhalten der Polymere aus. Sie sind nicht auf Hohlkörper oder mechanisch verbundene Teile verschiedener Polymere oder auf mit Zusatzstoffen (Weichmacher, Flammeschutzmittel u.ä.) versehene Polymere anwendbar.
- mechanische Trennung durch Erkennung der Spezies. Diese Verfahren beruhen auf schnellen Analysenmethoden, die die Spezies der Polymere erkennen und die erkannten Teile sortieren. Diese Verfahren sind nicht auf mechanisch verbundene Teile verschiedener Polymere anwendbar.

Ein Nachteil allgemeiner Art aller aufgeführten Trennverfahren ist die Tatsache, daß diese nicht auf die oft vorhandenen Zusatz- und Hilfsstoffe sowie auf (z. B. durch UV-Bestrahlung) abgebaute Polymere reagieren können.

Auch thermische Trennverfahren kommen zur Polymer-trennung in Betracht. Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks von Polymeren scheidet die Destillation aus, so daß auf extraktive und adsorptive Verfahren ausgewichen werden muß.

Betrachtet man die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel, so ist diese sowohl stark von der Temperatur als auch von der Molmasse des Polymeren abhängig. Abb. 1 verdeutlicht diesen prinzipiellen Zusammenhang.

Der Polymergehalt in einer Lösung (0 bis 100%) ist gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die eingezeichneten Zweiphasen-Grenzlinien 1 und 2 trennen das Gebiet voll-

ständiger Mischbarkeit (4) von den Gebieten der Entmischung (3 bzw. 5) in zwei flüssige Phasen, von denen jeweils eine reich an Lösungsmittel und die andere reich an Polymer ist. Man erkennt, daß in der Regel zwei Entmischungsgebiete, eines bei niedrigeren Temperaturen (3) und eines bei höheren Temperaturen (5) existieren. Eine Erhöhung der Polymer-Molmasse führt zu einer Ausdehnung der Zweiphasen-Entmischung, im Extremfall zur Ausbildung eines einzigen, zusammenhängenden Zweiphasengebietes (Uhrglas-Diagramm).

Für technische Trennaufgaben ist insbesondere die Entmischung bei höheren Temperaturen interessant, da bei niedrigen Temperaturen und hohen Polymergehalten (> 20 Ma% Polymer) die Viskosität der Lösungen sehr hoch ist, was zu einem erschwerten Stoff- und Wärmetransport und damit zu erhöhten Kosten (Hochviskos-Technik) führt. Das Zweiphasengebiet 5 kann durch Einkomprimieren eines Gases zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden [1], was besonders für thermisch instabile Polymere von Bedeutung ist. Auf die Weise können die Vorteile geringer Viskosität mit denen einer geringen Temperaturbeanspruchung verknüpft werden. Ein weiterer Vorteil der Anwendung eines komprimierten Gases besteht darin, daß es sich im Gegensatz zu flüssigen Fällungsmitteln (durch die ebenfalls eine Entmischung hervorgerufen werden könnte) durch Druckabsenkung wieder quasi quantitativ aus dem System entfernen lässt und so zusätzliche Aufbereitungsschritte, wie z. B. die Destillation, entfallen.

Betrachtet man zwei Polymere in einem gemeinsamen Lösungsmittel, kommt es in der Regel ebenfalls zu einer Entmischung in zwei flüssige Phasen, sobald der Gesamtpolymer-Gehalt einen Wert von 5–10 Ma% erreicht, selbst dann, wenn jedes der beiden reinen Polymere im betrachteten Lösungsmittel vollständig löslich ist (z. B. [2]). Abb. 2 verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand eines Dreiecksdigramms.

Während die Eckpunkte des Dreiecks die reinen Stoffe Polymer P1, Polymer P2 und das Lösungsmittel LM repräsentieren, stehen die Dreiecksseiten für die jeweiligen binären Untersysteme. Alle denkbaren Konzentrationen des ternären Systems Polymer P1/Polymer P2/Lösungsmittel LM befinden sich innerhalb der Dreiecksfläche. Linie 8 trennt das Gebiet vollständiger Mischbarkeit (9) vom Gebiet der Entmischung in zwei flüssige Phasen (10). In Gebiet 10 bilden sich zwei Phasen aus, die jeweils überwiegend eines der Polymere und zusätzlich merkliche Mengen des jeweils anderen Polymers enthalten. Eine Polymerentrennung durch Ausnutzung dieser Entmischung mit hohen Reinheiten der Polymere (> 99%) ist theoretisch denkbar, wenn man bei Gesamtpolymergehalten von 30–50 Ma% arbeitet. Sie ist jedoch praktisch nicht durchführbar, da hierbei zwei (oder mehrere) Phasen mit jeweils hohem Polymergehalt anfallen, die so viskos sind, daß eine mechanische Trennung der Phasen nicht gelingt.

Nauman [3] beschreibt ein Verfahren zur selektiven Auflösung einer Polymermischung mittels gezielter ausgesuchter Lösungsmittel. Die Nachteile dieses Verfahrens sind hohe Lösungsmittelverbräuche, geringe Selektivitäten und hohe Empfindlichkeit des Verfahrens in Bezug auf die Molmasse des Polymers. Hinzu kommt, daß wegen der sehr hohen Viskositäten in der Lösung das Herauslösen und Abtrennen der Polymere wiederum nur unvollständig gelingt. Von Nauman selbst wird angegeben, daß das Verfahren für Verbundmaterialien aus verschiedenen Polymeren versagt [3].

Ein weiteres thermisches Trennverfahren ist die Flüssig-chromatographie, die so geführt werden kann, daß eine Trennung der Polymere ungeachtet ihrer Molmasse erfolgt

[4]. Die Trennung einer Spezies wird hierbei durch eine Verteilung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase hervorgerufen. Eine solche chromatographische Anlage besteht aus folgenden Teilen; Maschine zur Aufrechterhaltung des Flusses der mobilen Phase; Zugabevorrichtung für die zu trennenden Substanzen; Säule mit der stationären Phase; Detektor für die zu trennenden Spezies. Die beschriebene Anlagenkonfiguration wird für analytische Zwecke und in gewissem Rahmen auch für technische Trennungen eingesetzt. Dabei müssen Säulenmaterial, Lösungs- und Elutionsmittel so gewählt werden, daß die Retentionszeiten aller Spezies endlich sind, d. h., daß keine der Spezies irreversibel auf der Säule haftet [4]. Beschränkungen dieses Verfahrens liegen darin, daß wegen der geringen gleichzeitigen Löslichkeit mehrerer Polymere im gemeinsamen Lösungsmittel bei gleichzeitig hohen Viskositäten mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, was dessen Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt.

Das erfundengemäße Verfahren stellt zu den Literaturverfahren eine wesentliche Verbesserung durch eine zweistufige flüssige Phasentrennung dar, wobei höchstens eine der auftretenden Phasen von hoher Viskosität ist. Die Grundlagen des Verfahrens werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im folgenden für zwei Polymere erläutert, sind aber prinzipiell auch auf mehrere Polymere anwendbar.

In einem ersten Schritt werden die Polymere P1 und P2 mit einem Gesamtpolymergehalt von 1–50 Ma%, bevorzugt 5–20 Ma% in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Durch Wahl der Bedingungen Druck und Temperatur, in einer Variante des Verfahrens auch durch Zugabe eines Gases, wird eine Entmischung gemäß Abb. 2 hervorgerufen. Dabei entstehen zwei flüssige Phasen (Punkte 6 und 7 in Abb. 2), die aufgrund des geringen Gesamtpolymergehaltes in der Lösung lösungsmittel-reich und damit beide niedrigviskos sind.

In jeder der Phasen 6 bzw. 7 ist jeweils ein Polymer angereichert (Polymer P1 in Phase 6; Polymer P2 in Phase 7), das andere liegt in geringer Konzentration vor. Die beiden Phasen 6 und 7 werden getrennt und beide Fraktionen separat dem zweiten Schritt unterworfen.

Im zweiten Schritt des erfundengemäßen Verfahrens, hier dargestellt für Fraktion 6, wird durch weitere Änderung von Temperatur und Druck, in einer Variante des Verfahrens auch durch Zugabe eines Gases, eine erneute Phasentrennung gemäß Abb. 3 hervorgerufen.

Durch Phasentrennung im binären System Polymer P1 – Lösungsmittel (LM) wird auch im ternären System ein Zweiphasengebiet (13) induziert. Dabei entstehen ausgehend von Punkt 6 zwei Phasen (Punkte 11 und 12 in Abb. 3), von denen eine (11) hochviskos ist und das Polymer P1 in 50 hoher Reinheit zu Polymer P2 enthält, das andere (12) jedoch überwiegend aus dem Lösungsmittel LM sowie den Polymeren P1 und P2 in starker Verdünnung besteht und damit niedrigviskos ist. Dabei ist zu beachten, daß Abb. 3 aus Gründen der Übersichtlichkeit rein schematisch ist und die erzielbaren Reinheiten an Polymer P1 zu P2 deutlich größer sind als dargestellt. Wegen der geringen Viskosität der Phase 12 ist eine mechanische Trennung beider Phasen problemlos möglich.

In einem dritten Schritt, der insbesondere bei Forderungen nach besonders hoher Reinheit des Polymers P1 Anwendung findet, wird die Phase 11 der Flüssigchromatographie zugeführt. Dabei wird wegen des geringen Gehaltes des störenden Polymeren P2 das Verfahren so gestaltet, daß diese Komponente irreversibel auf der Säule verbleibt, während 65 die andere (P1) die Säule passiert.

Apparativ kann das beschriebene Verfahren wie folgt ausgeführt werden (Abb. 4):

Die zu trennenden Polymere werden in einem Lösungsmittel mit einem Gesamt-Gewichtsanteil von bevorzugt 5–25 Ma% gelöst (Apparat A1).

Durch geeignete Bedingungen von Temperatur und Druck oder die Zugabe eines komprimierten Gases oder einer Kombination aller drei Faktoren entstehen zwei (oder mehrere) flüssige Phasen, von denen jede überwiegend eines der Polymere sowie geringe Mengen der anderen Polymere enthält. Aufgrund des relativ geringen Polymergehaltes (5–25 Ma%) läßt die Viskosität der Mischung eine Abtrennung der Phasen noch zu (Apparat A2).

Ausgehend von den jeweils homogenen vorliegenden Fraktionen wird anschließend durch geeignete Bedingungen von Druck, Temperatur und gegebenenfalls durch Gaszugabe 15 eine erneute Phasentrennung induziert, bei der neben einer lösungsmittelfreien, niedrigviskosen Phase eine Phase entsteht, die jeweils ein Polymer in hoher Reinheit (bezogen auf das lösungsmittelfreie Polymer) enthält (95–99,99 Ma%) (Apparate A3 und A4). Die Lösungsmittelfreie Phase enthält jeweils geringe Mengen des gleichen Polymers, insbesondere den Kurzkettanteil, sowie Anteile der störenden Polymere. Durch die geeignete Wahl des Gasgehaltes oder der Temperatur wird die Zeit, die benötigt wird, um 99 Ma% der Phasen abzusetzen, vorteilhaft gesenkt. Die 20 Lösungsmittel-reiche Phase wird als Teilstrom S₄ bzw. S₅ ausgeschleust. Die hochreinen Polymere werden in Lösung als Produktströme S₁ bzw. S₂ abgezogen und für eine weitere Erhöhung der Reinheit (99–100%) gegebenenfalls der Flüssig-Chromatographie (Apparate A5 und A6) zugeführt.

30 Dabei werden die Bedingungen der Chromatographie jeweils so gewählt, daß die Hauptkomponente, das Polymer P1 bzw. P2, nicht retardiert wird, während das störende Polymer P2 bzw. P1 irreversibel auf der jeweiligen Säule verbleibt. Die Polymere P1 und P2 werden in Lösung als 35 Produktströme S₆ und S₇ erhalten.

Das Lösungsmittel und das Gas können nach Aufreinigung recycelt werden. Dabei ist neben der Einspeisung des Gases in die Apparate A3 und A4 (Gas1) auch eine direkte Einspeisung in den Apparat A2 (Gas2) denkbar. Dadurch 40 würde bereits in diesem Prozeßschritt die Viskosität der Mischung deutlich abgesenkt werden. Das erfundengemäße Verfahren ist auf alle thermoplastischen oder nichtvernetzten Polymere anwendbar. Es kann auch sinngemäß auf biologische Polymere übertragen werden.

45 Das Lösungsmittel, in dem die zu trennenden Polymere aufgelöst werden, wird so ausgewählt, daß

- es eine ausreichende Löslichkeit der Polymere erreicht wird, um das erfundengemäße Verfahren kostengünstig zu gestalten,
- es das anzuwendende Gas bei mäßigen Drücken in ausreichendem Maße löst
- es im Zusammenhang mit dem anzuwendenden Gas zu einer Entmischung bei moderaten Temperaturen führt,
- die Mischung mit Elutionsmitteln der Flüssigchromatographie möglich ist und nicht zur Ausfällung eines oder beider Polymere führt,
- keine starken Wechselwirkungen mit der stationären Phase der Flüssigchromatographie auftreten,
- es aus dem Produktstrom mit konventionellen Methoden, z. B. Eindampfung oder Fällung kostengünstig entfernt werden kann,
- es die Detektion des zu eluierenden Polymers nicht stört,
- es chemisch im erfundengemäßen Verfahren beständig ist und möglichst nicht zur Korrosion führt.

Das einkomprimierte Gas wird so gewählt, daß

- es die zu trennenden Polymere nicht löst,
- es sich bei moderaten Drücken in ausreichendem Maße in der Polymerlösung löst,
- im Zusammenhang mit dem anzuwendenden Lösungsmittel zu einer Entmischung bei moderaten Temperaturen führt,
- es sich durch Druckabsenkung leicht wieder aus dem System entfernen lässt.

Die mobile Phase der Chromatographie wird so ausgewählt, daß

- sie mit der stationären Phase zu dem erfundungsgemäßen Trennschema führt,
- keine Größenausschluß-Effekte begünstigt,
- ein Polymer irreversibel zurückgehalten wird, während das andere eluiert wird,
- sie chemisch im erfundungsgemäßen Verfahren beständig ist und möglichst nicht zur Korrosion führt.

Die stationäre Phase der Chromatographie wird so ausgewählt, daß

- eines der beiden Polymere zurückgehalten wird,
- die Porengröße ausreichend für Wechselwirkungen mit Polymeren ist,
- keine Größenausschluß-Effekte begünstigt,
- auch die gelösten Zusatzstoffe abtrennt,
- verschiedene Korngrößen für technische Trennungen verfügbar sind; sie mechanisch ausreichend stabil ist.

Beispiele

Die Anwendbarkeit des erfundungsgemäßen Verfahrens soll an folgenden Beispielen demonstriert werden.

Beispiel 1

Entmischung zweier Polymere im gemeinsamen Lösungsmittel durch Temperaturerhöhung

Eine Lösung aus 50 g Polystyrol, 1 g (LDPE) und 400 g Cyclohexan wird in einem Autoklaven auf eine Temperatur von 235°C erwärmt. Dabei stellt sich ein Druck von 22 bar abs. ein. Die polystyrolreiche Phase enthält ca. 34 Ma% Polymer; die Lösungsmittelphase ca. 2 Ma% gemischtes Polymer. Die polymerreiche Phase hat einen Polystyrolgehalt im gemischten lösungsmittelfreien Polymer von > 99,9 Ma%.

Beispiel 2

Entmischung zweier Polymere im gemeinsamen Lösungsmittel- durch Einkomprimieren eines Gases

Polystyrol und Low Density Polyethylen (LDPE) werden in Cyclohexan bei ca. 80°C gelöst. Diese Lösung zerfällt in zwei flüssige Phasen, von denen eine ca. 98 Ma% Polystyrol bezogen auf das gemischte Polymer enthält. Diese Phase enthält ca. 50 g Polystyrol, 1 g (LDPE) und 409 g Cyclohexan. Sie wird durch Dekantieren gewonnen und in einen Autoklaven überführt. Durch Lösen von Kohlendioxid bei Drücken oberhalb von 61 bar abs. bei einer Temperatur von 80°C entstehen eine polymerreiche flüssige Phase mit ca. 40

Ma% gemischtem Polymer und eine lösungsmittelreiche Phase mit ca. 1 Ma% gemischtem Polymer. Die polymerreiche Phase hat einen Polystyrolgehalt im gemischten Polymer von > 99,9 Ma%.

5

Beispiel 3

Absenken der Absetzzeit zweier flüssiger Phasen durch Einkomprimieren eines Gases

10

In einer Lösung mit 50 g Polystyrol, 1 g (LDPE) und 400 g Cyclohexan wird Kohlendioxid bei einem Druck von 68 bar gelöst. Es entstehen zwei flüssige Phasen. Nach dem Anhalten der Mischungseinrichtung erfolgt ein Absenzen der Phasen innerhalb weniger Sekunden. Eine vollständige Klärung ist für die polymerarme Phase nach 7 Minuten und für die polymerreiche Phase nach 13 Minuten zu beobachten. Diese Werte liegen deutlich unter 20 Minuten, die als größter sinnvoller Wert für die großtechnische Anwendbarkeit der Flüssig-Flüssig Phasentrennung allgemein angegeben werden.

15

15 In einer Lösung mit 50 g Polystyrol, 1 g (LDPE) und 400 g Cyclohexan wird Kohlendioxid bei einem Druck von 68 bar gelöst. Es entstehen zwei flüssige Phasen. Nach dem Anhalten der Mischungseinrichtung erfolgt ein Absenzen der Phasen innerhalb weniger Sekunden. Eine vollständige Klärung ist für die polymerarme Phase nach 7 Minuten und für die polymerreiche Phase nach 13 Minuten zu beobachten. Diese Werte liegen deutlich unter 20 Minuten, die als größter sinnvoller Wert für die großtechnische Anwendbarkeit der Flüssig-Flüssig Phasentrennung allgemein angegeben werden.

20

Beispiel 4

Chromatographie mit irreversibler Adsorption einer Komponente

Mit einer HPLC wurde folgendes chromatographisches Schema zur Trennung von Polystyrol (PS) mit einer massenmittleren Molmasse von 100 kg/mol und Bisphenol-A Polycarbonat mit einer massenmittleren Molmasse von 17 kg/mol gefunden. Die Trennung wird auf der stationären Phase LiChrospher Si 60 der Korngröße 5 µm bei T = 25°C in einer Säule mit dem Durchmesser 4,0 mm und der Länge 250 mm durchgeführt. Das Lösungsmittel ist Dichlormethan, die mobile Phase ist ebenfalls Dichlormethan. Die verwendeten Flüssigkeiten waren von der Qualitätsklasse "HPLC grade".

In die beschriebene Säule wurden 10 µl Probevolumen 30 bei einem Fluß der mobilen Phase von 1 ml/min eingespritzt, das aus dem Lösungsmittel plus 1 mg Polymer/ml Lösungsmittel bestand. Das Polymer besteht aus PS und PC, die aus den reinen Stoffen im Massenverhältnis 1 : 1 vermischt wurden.

35 Bei diesem Versuch wurde PC irreversibel absorbiert und PS mit Totzcit eluiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmittleren Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel mindestens teilweise lösen,
- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind,
- c) die oben genannten Mischungen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch derart gelöst werden, daß die Lösung 1–50 Ma% Gesamt-Polymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gesamt-Polymer enthalten und mindestens zwei flüssige Phasen entstehen,
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normalsiedepunkt zwischen 30°C und

250°C aufweist,

- e) durch Dekantieren der flüssigen Phasen homogene Fraktionen entstehen, in denen jeweils ein Polymer oder eine Gruppe chemisch ähnlicher Polymere (Ziel-Polymer) in erhöhter Konzentration vorliegt oder vorliegen,
- f) die homogenen Fraktionen Drücken und Temperaturen ausgesetzt werden, bei denen das reine Ziel-Polymer mit dem Lösungsmittel zwei flüssige Phasen bildet, so daß sich die Fraktionen auftrennen in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das Ziel-Polymer in weiter erhöhter Reinheit enthält und die zweite eine flüssige, polymerarme Phase ist,
- g) die polymerreiche Phase abgetrennt und das Ziel-Polymer weiter erhöhte Reinheit gewonnen wird.

2. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmäßigen Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel mindestens teilweise lösen,
- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind,
- c) die oben genannten Mischungen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch derart gelöst werden, daß die Lösung 1–50 Ma% Gesamt-Polymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gesamt-Polymer enthalten und mindestens zwei flüssige Phasen entstehen
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normaliedepunkt zwischen 30°C und 250°C aufweist,
- e) durch Dekantieren der flüssigen Phasen homogene Fraktionen entstehen, in denen jeweils ein Polymer oder eine Gruppe chemisch ähnlicher Polymere (Ziel-Polymer) in erhöhter Konzentration vorliegt oder vorliegen,
- f) eine oder mehrere Fraktionen mit einem komprimierten Gas oder Gasgemisch versetzt werden,
- g) das Gas eine Substanz oder ein Substanzgemisch ist, welche oder welches bei 1 bar absolut und 25°C gasförmig vorliegt
- h) die nach Anspruch 2f erhaltenen Fraktionen Drücken und Temperaturen ausgesetzt werden, bei denen das reine Ziel-Polymer mit dem Lösungsmittel zwei flüssige Phasen bildet, so daß sich die Fraktionen auftrennen in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das Ziel-Polymer in weiter erhöhte Reinheit enthält und die zweite eine flüssige, polymerarme Phase ist,
- i) die polymerreiche Phase abgetrennt und das Ziel-Polymer weiter erhöhte Reinheit gewonnen wird.

3. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmäßigen Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel lösen,

teilweise lösen,

- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind,
- c) die oben genannten Mischungen in einem Gemisch aus mindestens einem Lösungsmittel und mindestens einem Gas derart gelöst werden, daß die Lösung 1–50 Ma% Gesamt-Polymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gesamt-Polymer enthalten und mindestens zwei flüssige Phasen entstehen,
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normaliedepunkt zwischen 30°C und 250°C aufweist
- e) durch Dekantieren der flüssigen Phasen homogene Fraktionen entstehen, in denen ein Polymer oder eine Gruppe chemisch ähnlicher Polymere (Ziel-Polymer), in erhöhter Konzentration vorliegt oder vorliegen,
- f) eine oder mehrere Fraktionen mit weiterem komprimiertem Gas oder Gasgemisch versetzt werden,
- g) das Gas eine Substanz oder ein Substanzgemisch ist, welche oder welches bei 1 bar absolut und 25°C gasförmig vorliegt,
- h) die nach Anspruch 3f erhaltenen Fraktionen Drücken und Temperaturen ausgesetzt werden, bei denen das reine Ziel-Polymer mit dem Lösungsmittel zwei flüssige Phasen bildet, so daß sich die Fraktionen auftrennen in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das Ziel-Polymer in weiter erhöhte Reinheit enthält und die zweite eine flüssige, polymerarme Phase ist,
- i) die polymerreiche Phase abgetrennt und das Ziel-Polymer weiter erhöhte Reinheit gewonnen wird.

4. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmäßigen Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel lösen,
- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind,
- c) die oben genannten Mischungen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch derart gelöst werden, daß die homogene Lösung 1–50 Ma% Gesamt-Polymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gesamt-Polymer enthält,
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normaliedepunkt zwischen 30°C und 250°C aufweist,
- e) die Lösung steigenden Temperaturen ausgesetzt wird, so daß für die in der Lösung vorhandenen Polymere nacheinander folgende Schritte durchlaufen werden
 - ea) die Temperatur, oberhalb derer das jeweilige Polymer mit dem reinen Lösungsmittel zwei flüssige Phasen bildet, wird überschritten, so daß die Lösung sich auftrennt in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das jeweilige Polymer angereichert (Ziel-Polymer) enthält, und von denen die zweite eine flüssige, am jeweiligen Polymer arme Phase ist,
 - eb) die polymerreiche Phase abgetrennt und

das Ziel-Polymer in erhöhter Reinheit gewonnen wird,
ec) die polymerarme Phase so lange den Schritten nach Anspruch 4ea bis 4eb unterworfen wird, bis alle gewünschten Polymere abgetrennt sind.

5. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmäßigen Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel lösen, 10
- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind, 15
- c) die oben genannten Mischungen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch derart gelöst werden, daß die homogene Lösung 1–50 Ma% Gesamtpolymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gemischpolymer enthält, 20
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normalisiedepunkt zwischen 30°C und 250°C aufweist, 25
- e) die Lösung fallenden Temperaturen ausgesetzt wird, so daß für die in der Lösung vorhandenen Polymere nacheinander folgende Schritte durchlaufen werden 30
- ea) die Temperatur, unterhalb derer das jeweilige Polymer mit dem reinen Lösungsmittel zwei flüssige Phasen bildet, wird unterschritten, so daß die Lösung sich auf trennt in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das jeweilige Polymer angereichert 35 (Ziel-Polymer) enthält, und von denen die zweite eine flüssige, am jeweiligen Polymer arme Phase ist,
- eb) die polymerreiche Phase abgetrennt und das Ziel-Polymer in erhöhter Reinheit gewonnen wird, 40
- ec) die polymerarme Phase so lange den Schritten nach Anspruch 5ea bis 5eb unterworfen wird, bis alle gewünschten Polymere abgetrennt sind.

6. Verfahren zur Trennung von Mischungen technischer oder biologischer Polymere dadurch charakterisiert, daß

- a) es sich bei den Polymeren um technische oder biologische Makromoleküle mit einer zahlenmäßigen Molmasse von größer 1000 g/mol und kleiner 1000 kg/mol handelt und die sich in mindestens einem geeigneten Lösungsmittel lösen, 50
- b) die Mischungen in der Schmelze nicht vollständig mischbar sind, 55
- c) die oben genannten Mischungen in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch derart gelöst werden, daß die homogene Lösung 1–50 Ma% Gesamtpolymer, bevorzugt 5–25 Ma% Gemischpolymer enthält, 60
- d) das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch einen Normalisiedepunkt zwischen 30°C und 250°C aufweist, 65
- e) die Lösung mit konstanten Anteilen eines komprimierten Gases oder Gasgemisches (Gasgehalt) steigenden Temperaturen ausgesetzt oder bei konstanter Temperatur mit steigenden Anteilen eines komprimierten Gases oder Gasgemisches

(Gasgehalt) versetzt wird, so daß für die in der Lösung vorhandenen Polymere nacheinander folgende Schritte durchlaufen werden

- ea) die Temperatur oder der Gasgehalt, oberhalb derer das jeweilige Polymer mit dem Gemisch aus einem Lösungsmittel und Gas oder Gasgemisch zwei flüssige Phasen bildet, wird überschritten, so daß die Lösung sich auf trennt in mindestens zwei Phasen, von denen die erste eine flüssige, polymerreiche Phase ist, welche das jeweilige Polymer angereichert (Ziel-Polymer) enthält, und von denen die zweite eine flüssige, am jeweiligen Polymer arme Phase ist,
- eb) die polymerreiche Phase abgetrennt und das Ziel-Polymer in erhöhter Reinheit gewonnen wird,
- ec) die polymerarme Phase so lange den Schritten nach Anspruch 6ea bis 6eb unterworfen wird, bis alle gewünschten Polymere abgetrennt sind,
- f) das Gas eine Substanz oder ein Substanzgemisch ist, welche oder welches bei 1 bar absolut und 25°C gasförmig vorliegt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, mit anschließender Aufarbeitung der erhaltenen polymerreichen Phasen mit Hilfe der Flüssig-Chromatographie, dadurch gekennzeichnet daß

- a) die mobile Phase folgende Bedingung erfüllt:
 - das Lösungsmittel, definiert in den Ansprüchen 1 bis 6 oder ein Gemisch des Lösungsmittels mit anderen Komponenten ist die mobile Phase
 - keine Größenausschluß-Effekte begünstigt,
 - ein Polymer irreversibel zurückgehalten wird, während das andere eluiert wird,
 - sie chemisch im erfundungsgemäßen Verfahren beständig ist und möglichst nicht zur Korrosion führt.
- b) die stationäre Phase folgende Bedingungen erfüllt:
 - Porengröße ausreichend für Wechselwirkungen mit Polymeren,
 - selektives und irreversibles Zurückhalten eines der Polymeren und eluieren des anderen Polymeren,
 - keine Begünstigung von Größenausschluß-Effekten,
 - verschiedene Korngrößen für technische Trennungen verfügbar,
 - mechanisch ausreichend stabil.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu trennenden Polymeren um Copolymeren unterschiedlichen Comonomer-Anteils handelt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kurzkettanteil der Molmassenverteilung des angereicherten Polymers erhöhte Reinheit in der ersten Phase abgereichert wird.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der ersten Dekantierung die homogenen Fraktionen, in denen jeweils ein Polymer oder eine Gruppe chemisch ähnlicher Polymere vorliegen, nach Trocknung vom zuerst vorhandenen Lösungsmittel oder ohne weitere Bearbeitung in einem anderen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgelöst werden.

11. Verfahren nach Ansprüchen 2, 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasmenge und die Temperatur so ausgewählt werden, daß es zu einer Absenkung der Zeit, die nötig ist, bis sich 99 Ma% der Substanzen in Phasen abgesetzt haben, auf unter 20 Minuten kommt. 5

12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere Thermoplaste oder deren Mischungen sind.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyolefine oder deren Mischungen sind. 10

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um aliphatische, aromatische oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Carboxylsäuren, Aminc, Ester, Ktonc, Aledhyde, Ether, Wasser, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder deren Mischungen handelt. 15

15. Verfahren nach Ansprüchen 2, 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem verwendeten Gas um einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Stickoxide, Kohlendioxid, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Edelgase oder um deren Mischungen handelt. 20

16. Verfahren nach Ansprüchen 1-15, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Wiederaufarbeitung von gebrauchten Kunststoffen dient. 25

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

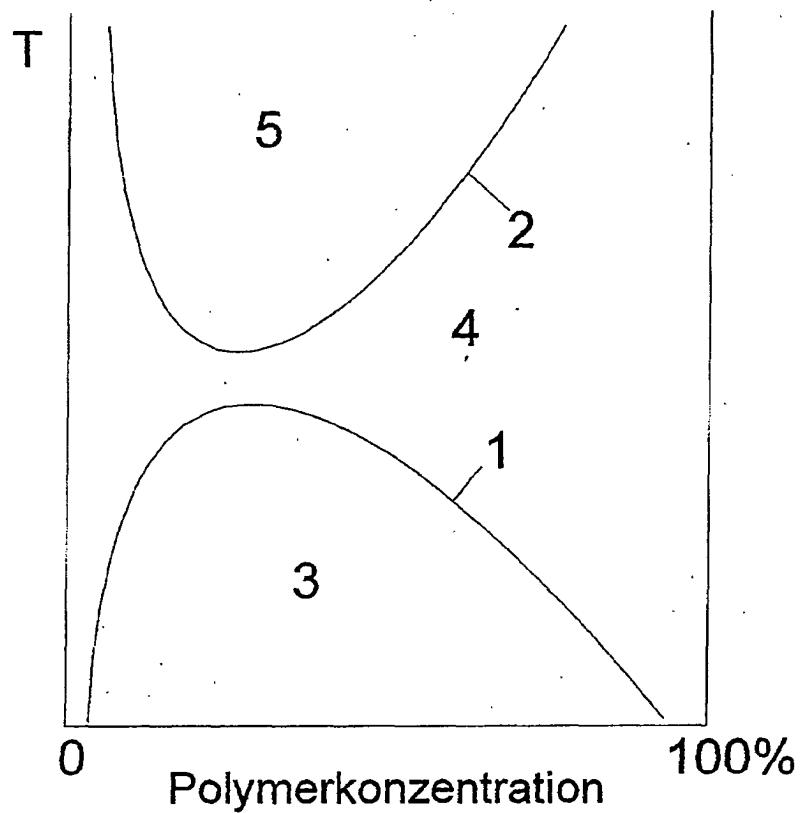


Abbildung 1: Polymerlöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch)

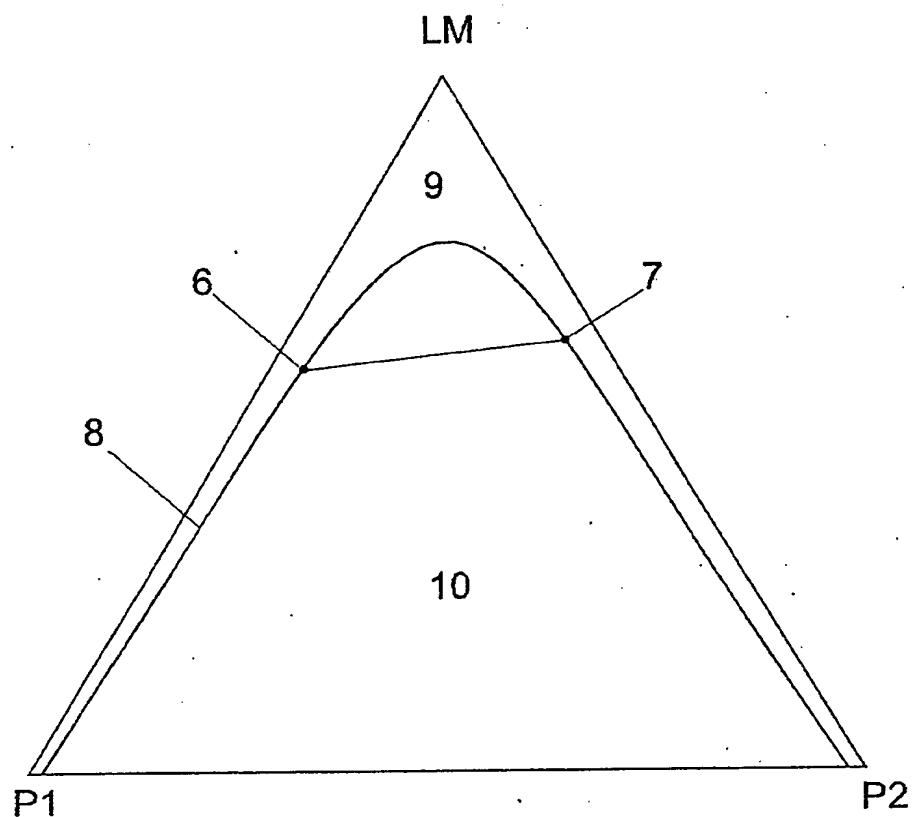


Abbildung 2: Phasenverhalten im System Polymer 1/Polymer 2/ Lösungsmittel
(Dreiecksdiagramm gemäß [5])

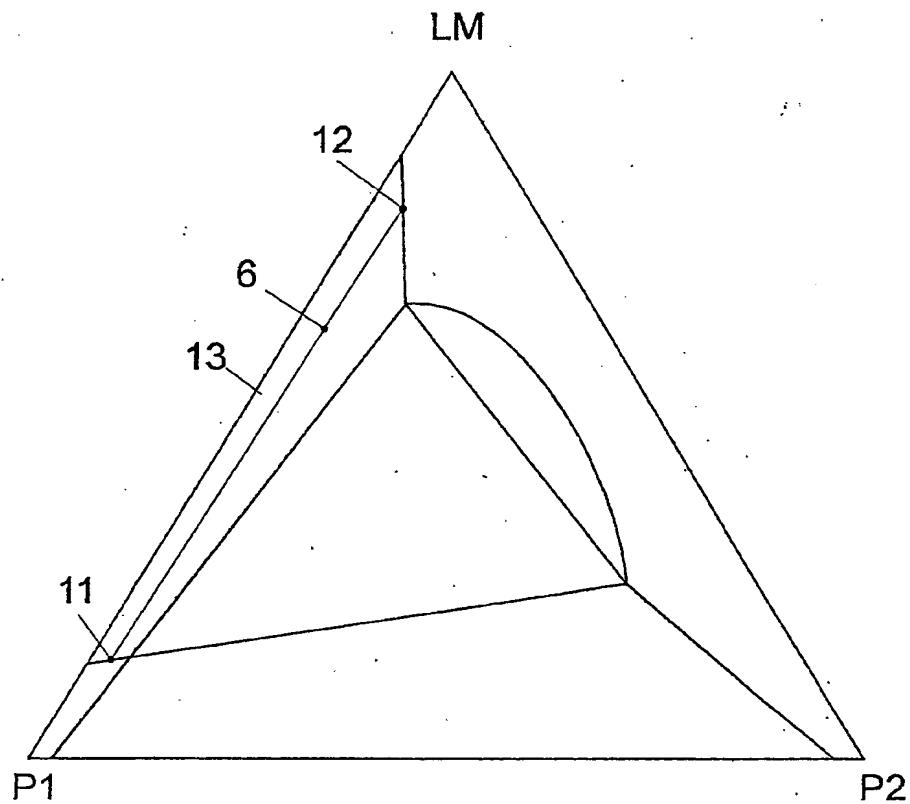


Abbildung 3: Phasenverhalten im System Polymer 1/Polymer 2/ Lösungsmittel mit Entmischung im binären Randsystem Polymer1 (P1) - Lösungsmittel (LM)

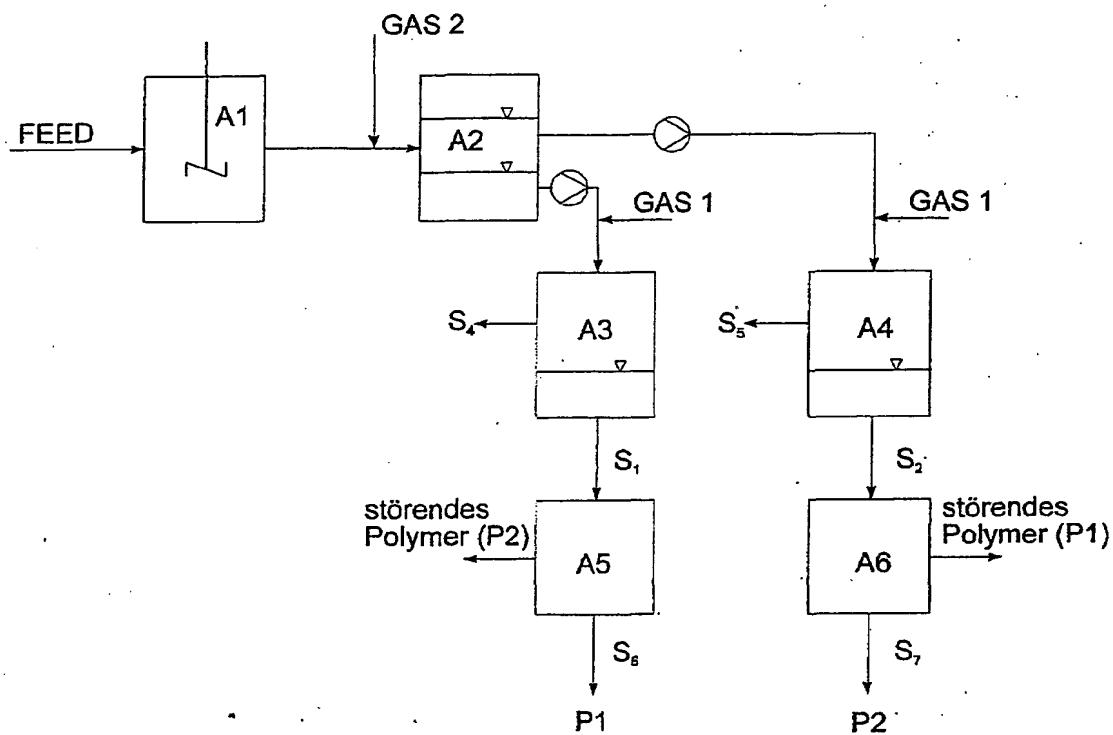


Abbildung 4: Schema einer Anlage zur Polymertrennung